

1/4 - .(C) WPI / DERWENT  
AN - 1992-230710 [25]  
AP - JP19900276863 19901016  
PR - JP19900276863 19901016  
TI - Mfg. pipes coated with zirconium® alloy for nuclear fuels - comprises Pilger tube reducing and recrystallisation annealing zirconium® alloy pipe, finishing and pipe enlarging  
IW - MANUFACTURE PIPE COATING ZIRCONIUM® ALLOY NUCLEAR FUEL COMPRISE PILGER TUBE REDUCE RECRYSTALLISATION ANNEAL ZIRCONIUM® ALLOY PIPE FINISH PIPE ENLARGE  
PA - (MITV ) MITSUBISHI MATERIALS CORP  
PN - JP4154944 A 19920527 DW199228 C22F1/18 004pp  
ORD - 1992-05-27  
IC - B21B21/00 ; C22F1/18 ; G21C3/06  
FS - CPI;GMPI;EPI  
DC - K06 M21 P51 X14  
AB - J04154944 Mfr. comprises Pilger tube reducing and recrystallisation annealing at least once each on a Zr-alloy pipe, and finishing by effecting Pilger redn. and strain removal annealing. A pipe enlargement process is applied, and then tensile working at an elongation of up to 20% along the axial direction of the pipe is carried out.  
- Also claimed is a process in which the pipe enlargement is simultaneously effected with the tensile working at the same elongation.  
- USE/ADVANTAGE - Used in nuclear fuels, having improved resistance against stress corrosion cracking.

This Page Blank (useptc)

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平4-154944

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>C 22 F 1/18  
B 21 B 21/00  
G 21 C 3/06

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成4年(1992)5月27日

E

9157-4K  
8617-4E

7156-2G G 21 C 3/06

K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑥発明の名称 耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法

⑦特 願 平2-276863

⑧出 願 平2(1990)10月16日

⑨発明者 菊川 朋一 埼玉県桶川市上日出谷1230 三菱金属株式会社桶川第一製作所内

⑩発明者 須田 佳孝 埼玉県桶川市上日出谷1230 三菱金属株式会社桶川第一製作所内

⑪発明者 磯部 毅 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑫出願人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

⑬代理人 弁理士 富田 和夫 外1名

## 明細書

ることによりジルコニウム合金被覆管を製造する工程において、

## 1. 発明の名称

耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法

ジルコニウム合金管を拡管すると同時に管軸方向に伸び率: 20%以下の引張り加工を施す工程を少なくとも1回施す、ことを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

## 2. 特許請求の範囲

(1) ジルコニウム合金管に、ビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延および歪取り焼純することによりジルコニウム合金被覆管を製造する工程において、

ジルコニウム合金管を拡管し、続いて管軸方向に伸び率: 20%以下の引張り加工を施す工程を少なくとも1回施す、ことを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管の製造法。

(2) ジルコニウム合金管に、ビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ1回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延および歪取り焼純す

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、原子炉燃料の被覆管として用いた場合に、優れた耐応力腐食割れ性を示すジルコニウム(以下、Zrで示す。)合金被覆管の製造法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

一般に、原子炉燃料の被覆管としてZr合金被覆管が用いられることはよく知られている。上記Zr合金被覆管を製造するためのZr合金は、JIS規格のH4751に規定されているジルカロイ2またはジルカロイ4が用いられ、そのなかでも

加圧水型原子炉の燃料用 Zr 合金被覆管としては特にジルカロイ 4 が用いられている。

上記 Zr 合金被覆管は、押出し成形して得られた肉厚の Zr 合金素管をビルガー圧延および再結晶焼純をそれぞれ 1 回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延および歪取り焼純することにより製造され、上記ビルガー圧延は冷間圧延で行われ、上記再結晶焼純は真空雰囲気中、温度 530~700°C で行われ、最後の歪取り焼純は 430~490°C で行われる。

このようにして得られた Zr 合金被覆管には、原子炉燃料ペレットが充填され、原子炉燃料集合体に組立てられ、炉心に挿入されて使用される〔これらの点については、社団法人、日本金属学会編「改訂 5 版 金属便覧」平成 2 年 3 月 31 日、丸善株式会社発行、812~815 参照〕。

最近、電力供給源として原子力発電の比重が高まるにつれて原子力発電の高効率化が求められ、原子炉燃料集合体の炉内滞在時間の長期化、原子炉燃料の高燃焼度化、および原子炉の負荷追従運

転等が実施され、それに伴って、原子炉燃料ペレットと Zr 合金被覆管との相互作用による被覆管の応力腐食割れを起す可能性が高くなり、長期にわたって続けて運転操業すると事故につながる恐れがあるなどの問題が生じてきた。

そのため原子炉燃料ペレットと Zr 合金被覆管との相互作用による応力腐食割れを起すことのない Zr 合金被覆管を開発すべくいろいろな研究が成されており、例えば、米国特許第 4,765,174 号明細書では、Zr 合金素管をビルガー圧延したのち再結晶焼純することにより Zr 合金被覆管を製造する工程において、Zr 合金管の直径を 5~12% 拡管させたのち、約 676.7°C で再結晶焼純する工程を、上記ジルコニウム合金被覆管を製造する工程の中間段階において少なくとも 1 回施すことにより耐応力腐食割れ性に優れたジルコニウム合金被覆管を製造する方法が提案されている。上記 Zr 合金管の直径を拡管前の直径の 5~12% 拡管させたのち、約 676.7°C で再結晶焼純する工程を施すことにより Zr 合金管の稠密六方晶の c 軸

— 3 —

— 4 —

が Zr 合金素管の半径方向に平行に揃い、耐応力腐食割れ性が向上するとされている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記 Zr 合金管の直径を拡管前の直径の 5~12% 増加させる拡管処理を施しても、得られた Zr 合金被覆管の耐応力腐食割れ性は十分でなく、上記最近の原子力発電用原子炉の運転状況に鑑みて、なお一層耐応力腐食割れ性の優れた Zr 合金被覆管が求められていた。

#### 〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者等は、Zr 合金被覆管の耐応力腐食割れ性を一層改善すべく研究を行った結果、

Zr 合金管を拡管と同時にまたは拡管に統いて、管軸方向に伸び率：20%以下の引張り加工を施すと、上記拡管処理のみを施す場合よりも一層耐応力腐食割れ性が改善されるという知見を得たのである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、

Zr 合金管に、ビルガー圧延および再結晶焼純

をそれぞれ 1 回または複数回繰返し施したのち、最終ビルガー圧延および歪取り焼純することにより Zr 合金被覆管を製造する工程において、

上記 Zr 合金管を拡管と同時にまたは拡管に統いて管軸方向に伸び率：20%以下の引張り加工を施す工程を少なくとも 1 回施す、耐応力腐食割れ性に優れた Zr 合金被覆管の製造法に特徴を有するものである。

上記 Zr 合金管を拡管と同時にまたは拡管に統いて管軸方向に伸び率：20%以下の引張り加工を施す工程は、通常のビルガー圧延による Zr 合金被覆管の製造工程のいずれの段階に挿入してもよい。

上記引張り加工による管軸方向の伸び率は、20%を越えると局部変形を起すので好ましくなく、したがって、その上限を 20% に定めた。

#### 〔実施例〕

つぎに、この発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

外径：3.4 インチ (86.4 mm)、肉厚：0.6 インチ

— 5 —

—304—

— 6 —

(15.2mm) の寸法を有し、

Sn : 1.5重量%、 Fe : 0.2重量%、

Cr : 0.1重量%、

を含有し、残りがZrおよび不可避不純物からなる組成のZr合金押出し素管を用意した。

上記Zr合金押出し素管を、ビルガー圧延したのち引続いて真空雰囲気中、温度:680°C、2時間保持の条件で再結晶焼鈍する工程を3回繰返すことにより、

外径:1.25インチ(31.75mm)、

内径:0.85インチ(21.59mm)、

の寸法を有するZr合金管を製造した。

上記Zr合金管に直径が拡管前の直径よりも8%拡大する拡管処理を施し、続いて第1表に示される実施例1~5および比較例1~2の伸び率の引張り加工を施した。

また、上記Zr合金管に同様の拡管処理を施すと同時に第1表に示される実施例6~10および比較例3の伸び率の引張り加工を施した。

上記引張り加工を施すことにより、従来の拡管

種 別		引張り加工による管軸方向伸び率(%)		最終製品であるZr合金被覆管		応力腐食割れ試験による 破損までの時間(hr)	
実施例	1	1	1	27.2	25.6		
	2	5	5	38.0	39.2		
	3	10	10	40.5	39.0		
	4	15	15	39.8	41.5		
	5	20	20	41.2	42.6		
	6	25	25	局部変形を生じて最終製品にならず			
種 別		引張り加工の付与方法		最終製品であるZr合金被覆管			
実施例		引張り加工を付与、 拡管と同時に		応力腐食割れ試験による 破損までの時間(hr)			
比較例		引張り加工なし		局部変形を生じて最終製品にならず			
種 別		引張り加工による管軸方向伸び率(%)		最終製品であるZr合金被覆管			
実施例		引張り加工を付与、 拡管と同時に		応力腐食割れ試験による 破損までの時間(hr)			
比較例		引張り加工なし		局部変形を生じて最終製品にならず			

第 1 表 の 1

(比較例1は、従来例に相当する)

- 7 -

- 8 -

種 別		引張り加工による管軸方向伸び率(%)		最終製品であるZr合金被覆管	
実施例	6	1	1	27.2	25.6
実施例	7	5	5	38.0	39.2
実施例	8	10	10	40.5	39.0
実施例	9	15	15	39.8	41.5
実施例	10	20	20	41.2	42.6
比較例	3	25	25	局部変形を生じて最終製品にならず	

第 1 表 の 2

処理時に発生すると言われている曲りもほとんど生じなかった。上記実施例1~10および比較例1~3で引張り加工を施したZr合金管を再結晶焼鈍したのち、さらに通常のビルガー圧延および再結晶焼鈍する工程を実施し、ついで、最終ビルガー圧延および真空雰囲気中、温度:470°C、2時間保持の歪取り焼鈍することにより、外径:0.374インチ(9.5mm)、肉厚:0.002インチ(0.57mm)の寸法を有する実施例1~10および比較例1~3の最終製品であるZr合金被覆管を製造した。

上記最終製品であるZr合金被覆管を380°Cに保持し、腐食性ガスとしてヨウ素ガスを濃度:6.0mg/cm<sup>3</sup>となるように充填し、さらにアルゴンガスにより内側から応力:28.1kg/cm<sup>2</sup>で加圧した状態に保持し、破損に至るまでの時間を測定する耐応力腐食割れ試験を実施し、それらの測定結果をそれぞれ第1表に示した。

#### 【発明の効果】

第1表の結果から、Zr合金管拡管と同時にまたは拡管後の引張り加工による管軸方向伸び率が20

%以下の範囲内であれば、局部変形を起すことなく、従来よりも耐応力腐食割れ性に優れた最終製品のZr合金被覆管を製造することができることがわかる。

上述のように、この発明によると、最近の原子力発電の効率化による原子炉燃料集合体の炉内滞在時間の長期化、原子炉燃料の高燃焼度化、および原子炉の負荷追従運転等に対して、応力腐食割れを起す可能性が少なく、長期にわたって続けて運転操業ができるZr合金被覆管を提供することができる。

出願人：三菱金属株式会社

代理人：富田和夫 外1名